

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(11) DE 3329016 A1

(51) Int. Cl. 3:

C 08 F 10/02

C 08 F 4/16

C 08 F 4/22

C 08 F 4/52

C 08 L 23/04

(21) Aktenzeichen: P 33 29 016.4
(22) Anmeldetag: 11. 8. 83
(43) Offenlegungstag: 28. 2. 85

(71) Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Warzelhan, Volker, Dr., 6719 Weisenheim, DE;
Klärner, Peter, Dr., 6719 Battenberg, DE; Richter,
Konrad, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Gruber,
Wolfgang, Dr., 6710 Frankenthal, DE; Gropper, Hans,
Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Ball, Wolfgang, Dr.,
6800 Mannheim, DE

(54) Verfahren zum Herstellen von Polymerisaten des Ethylenes mittels eines Kieselsäure-Xerogel/Chromtrioxid-Katalysators

Rahmen ist ein Verfahren zum Herstellen von Ethylen-Homopolymerisaten sowie Ethylen-Copolymerisaten mit α -Monoolefinen mittels eines Kieselsäure-Xerogel/Chromtrioxid-Katalysators, der erhalten wird, wenn man (1) zunächst ein Kieselsäure-Xerogel herstellt, indem man (1.1) von einem Kieselsäure-Hydrogel ausgeht, das kugelförmig ist und erhalten wird, indem man (1.1.1) in einen Mineralsäure-Strom unter Drall eine Wasserglaslösung einbringt, (1.1.2) das dabei entstehende Kieselsäure-Hydrosol tropfenförmig versprüht, (1.1.3) das Hydrosol im Versprühen zum Hydrogel erstarrt und (1.1.4) das Hydrogel von Salzen befreit, (1.2) aus dem Hydrogel mittels einem Alkanol bzw. Alkanon das Wasser extrahiert, (1.3) das entwässerte Gel trocknet (Xerogel-Bildung) und (1.4) das Xerogel zerkleinert, (2) dann das Xerogel mit Chromtrioxid oder einer in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung belädt und (3) schließlich das beladene Xerogel in einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom erhitzt. Charakteristikum ist, daß zusätzlich zum Katalysator ein Alumoxan als Cokatalysator eingesetzt wird.

DE 3329016 A1

DE 3329016 A1

Patentanspruch

3329016

Verfahren zum Herstellen von Ethylen-Homopolymerisaten sowie Ethylen-Copolymerisaten mit untergeordneten Mengen an einpolymerisierten C₃- bis 05 C₁₂-Monoolefinen durch Polymerisation des bzw. der Monomeren bei Temperaturen von 30 bis 150°C und Drücken von 2 bis 150 bar, mittels eines Kieselsäure-Xerogel/Chromtrioxid-Katalysators, der erhalten wird, wenn man

- 10 (1) zunächst ein feinteiliges Kieselsäure-Xerogel herstellt, indem man
 - (1.1) von einem 10 bis 25, Gewichtsprozent Feststoff (berechnet als Siliciumdioxid) enthaltenden Kieselsäure-Hydrogel ausgeht, das weitgehend kugelförmig ist, einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 8 mm hat und erhalten wird, indem man
 - (1.1.1) in einen unter Drall stehenden Strom einer wäßrigen Mineralsäure längs sowie tangential zum Strom eine Natrium- bzw. Kaliumwasser-glaslösung einbringt,
 - (1.1.2) das dabei entstehende Kieselsäure-Hydrosol in ein gasförmiges Medium tropfenförmig versprüht,
 - 25 (1.1.3) das versprühte Hydrosol in dem gasförmigen Medium zum Hydrogel erstarrten lässt und
 - (1.1.4) das so erhaltene weitgehend kugelförmige Hydrogel ohne vorherige Alterung durch Waschen von Salzen befreit,
- 30 (1.2) aus dem Hydrogel (1.1) mittels einer organischen Flüssigkeit aus der Reihe der C₁- bis C₄-Alkanole und/oder C₃- bis C₅-Alkanone mindestens 60 % des in dem Hydrogel enthaltenen Wassers extrahiert,
- 35 (1.3) das dabei erhaltene entwässerte, mit der organischen Flüssigkeit behandelte Gel solange trocknet, bis bei 180°C unter einem Vakuum von 10 Torr während 30 Minuten kein Gewichtsverlust mehr auftritt (Xerogel-Bildung) und
- 40 (1.4) das so gewonnene Xerogel auf Teile mit einem Durchmesser von 20 bis 2000 µm bringt,

3329016

(2) dann dieses Xerogel (1) aus einer 0,05- bis 5-gewichtsprozentigen Lösung von Chromtrioxid in einem C₃- bis C₅-Alkanon oder einer 0,05- bis 15-gewichtsprozentigen Lösung einer unter den Bedingungen der Stufe (3) in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung in einem C₁- bis C₄-Alkanol - wobei das jeweilige Lösungsmittel nicht mehr als 20 Gewichtsprozent Wasser enthalten darf - heraus unter Verdampfen des Lösungsmittels mit der gewünschten Menge Chrom belädt und

05

10 (3) schließlich das hierbei resultierende Produkt (2) in einem wasserfreien, Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Volumenprozent enthaltenden Gasstrom 10 bis 1 000 Minuten auf einer Temperatur von 400 bis 1 100°C hält,

15 dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zum Katalysator ein Cokatalysator eingesetzt wird, der besteht aus einem offenkettigen oder ringgeschlossenen Alumoxan der Formel

20 R₂AlO[RAlO]_mAlR₂ bzw. [RAlO]_n

worin stehen

R für eine C₁- bis C₁₂-Alkylgruppe,

m für eine Zahl von 0 bis 50, und

n für eine Zahl von 2 bis 20,

25 mit der Maßgabe, daß das Atomverhältnis Chrom in dem Katalysator : Aluminium in dem Cokatalysator 1 : 1 bis 1 : 300 beträgt.

4302

Verfahren zum Herstellen von Polymerisaten des Ethylen mittels eines Kieselsäure-Xerogel/Chromtrioxid-Katalysators

Die vorliegende Erfindung liegt im Rahmen eines Verfahrens zum Herstellen von Ethylen-Homopolymerisaten sowie Ethylen-Copolymerisaten mit untergeordneten Mengen an einpolymerisierten C₃- bis C₁₂-, insbesondere C₃- bis C₈- ω -Monoolefinen durch Polymerisation des bzw. der Monomeren bei Temperaturen von 30 bis 150, insbesondere 60 bis 120°C und Drücken von 2 bis 150, insbesondere von 5 bis 60 bar, mittels eines Kieselsäure-Xerogel/- Chromtrioxid-Katalysators, der erhalten wird, wenn man

- (1) zunächst ein feinteiliges Kieselsäure-Xerogel herstellt, indem man
 - 15 (1.1) von einem 10 bis 25, vorzugsweise 12 bis 20 und insbesondere 14 bis 20 Gewichtsprozent Feststoff (berechnet als Siliciumdioxid) enthaltenden Kieselsäure-Hydrogel ausgeht, das weitgehend kugelförmig ist, einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 8, insbesondere 2 bis 6 mm hat und erhalten wird, indem man
 - 20 (1.1.1) in einen unter Drall stehenden Strom einer wäßrigen Mineralsäure längs sowie tangential zum Strom eine Natrium- bzw. Kaliumwasser-glaslösung einbringt,
 - 25 (1.1.2) das dabei entstehende Kieselsäure-Hydrosol in ein gasförmiges Medium tropfenförmig versprüht,
 - (1.1.3) das versprühte Hydrosol in dem gasförmigen Medium zum Hydrogel ersticken lässt und
 - 30 (1.1.4) das so erhaltene weitgehend kugelförmige Hydrogel ohne vorherige Alterung durch Waschen von Salzen befreit,
- 35 (1.2) aus dem Hydrogel (1.1) mittels einer organischen Flüssigkeit aus der Reihe der C₁- bis C₄-Alkanole und/oder C₃- bis C₅-Alkanone mindestens 60 %, insbesondere mindestens 90 % des in dem Hydrogel enthaltenen Wassers extrahiert,
- 40 (1.3) das dabei erhaltene entwässerte, mit der organischen Flüssigkeit behandelte Gel solange trocknet, bis bei 180°C unter einem Vakuum von 10 Torr während 30 Minuten kein Gewichtsverlust mehr auftritt (Xerogel-Bildung) und

3329016

(1.4) das so gewonnene Xerogel auf Teile mit einem Durchmesser von 20 bis 2000, insbesondere 40 bis 300 μm bringt,

(2) dann dieses Xerogel (1) aus einer 0,05- bis 5-gewichtsprozentigen Lösung von Chromtrioxid in einem C₃- bis C₅-Alkanon oder einer 0,05- bis 15-gewichtsprozentigen Lösung einer unter den Bedingungen der Stufe (3) in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung in einem C₁- bis C₄-Alkanol - wobei das jeweilige Lösungsmittel nicht mehr als 20, vorzugsweise nicht mehr als 5, Gewichtsprozent Wasser enthalten darf - heraus unter Verdampfen des Lösungsmittels mit der gewünschten Menge Chrom belädt und

(3) schließlich das hierbei resultierende Produkt (2) in einem wasserfreien, Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Volumenprozent enthaltenden Gasstrom 10 bis 1 000, insbesondere 60 bis 300 Minuten auf einer Temperatur von 400 bis 1 100, insbesondere 700 bis 950°C hält.

Polymerisationsverfahren dieser Art sind bekannt, wobei im gegebenen Zusammenhang als repräsentativ insbesondere das in der US-PS 4,037,042 beschriebene gelten kann.

Die genannte - in der Großtechnik mit Erfolg betriebene - Verfahrensart hat, ebenso wie in Parallele zu setzende andere Verfahrensarten, zum Kernstück einen in besonderer Weise ausgestalteten Chromtrioxid-Katalysator.

Die besonderen Ausgestaltungen der Chromtrioxid-Katalysatoren werden bekanntlich vorgenommen, um bestimmte Ziele zu erreichen, wie - u.a. - die folgenden:

(a) Katalysatoren, die eine erhöhte Ausbeute an Polymerisat zu liefern vermögen, nämlich Katalysatoren mit einer erhöhten Produktivität, d.h. solche, bei denen die Menge an gebildetem Polymerisat pro Gewichtseinheit des Katalysators erhöht ist.

(b) Katalysatoren, die Polymerivate zu liefern vermögen, die bei der Verarbeitung keinen oder nur einen relativ geringen Abfall des Schmelzindex' ("MI-Drop") aufweisen.

(c) Katalysatoren, die ihre positiven Wirkungen auch bei relativ niederen Temperaturen entfalten; - was z.B. für Trockenphasenpolymerisationen von Bedeutung sein kann.

3329016

(d) Katalysatoren, durch welche die morphologischen Eigenschaften der Polymerisate in bestimmter Weise beeinflußt werden, etwa im Sinne einer einheitlichen Korngröße und/oder eines hohen Schüttgewichtes; - was für die technische Beherrschung der Polymerisations-
05 systeme, die Aufarbeitung der Polymerisate und/oder die Verarbeit-
barkeit der Polymerisate von Bedeutung sein kann.

(e) Katalysatoren, die einfach und sicher herzustellen und gut handzu-
haben sind.
10 (f) Katalysatoren, die es ermöglichen, bei Polymerisationen unter der Einwirkung von Molekulargewichtsreglern, wie Wasserstoff, die Molekulargewichte der Polymerisate besonders effektiv zu regeln.

15 (g) Katalysatoren, die es erlauben, Polymerisate mit besonders ausge-
prägter Spannungsrißbeständigkeit zu erzeugen; - einer Eigen-
schaft, die z.B. besonders wichtig ist für Flüssigkeits-Behäl-
tnisse, namentlich Behältnisse, in denen aggressive Flüssigkeiten
aufbewahrt werden sollen.
20 (h) Katalysatoren, die auf spezielle Polymerisationsverfahren zuge-
schnitten sind; - etwa solche, die z.B. entweder auf die spezi-
fischen Besonderheiten der Suspensionspolymerisation oder auf die
spezifischen Besonderheiten der Trockenphasenpolymerisation abge-
stimmt sind.
25 (i) Katalysatoren, mittels derer Polymerisate mit einerseits einer
hohen Molmasse (Fertigteilfestigkeit) sowie andererseits einer
problemlosen Verarbeitbarkeit erhalten werden können; - d.h. hoch-
molekulare Polymerisate, die sich auch bei relativ niederen Verar-
beitungstemperaturen und/oder durch relativ schwache Verarbei-
tungskräfte relativ schnell zu einwandfreien Formteilen verarbei-
ten lassen.
30 (j) Katalysatoren, die zu Polymerisaten mit einer besonders hohen
Steifigkeit führen; - einer Eigenschaft, die für viele Anwendungs-
gebiete erwünscht ist.

Nach den bisherigen Erfahrungen gibt es unter den mannigfachen Zielen
40 etliche Ziele, die man durch besondere Ausgestaltungen der Chromtrioxid-
-Katalysatoren nur dann erreichen kann, wenn man andere Ziele zurück-
setzt.

3329016

Hier setzt die Aufgabe an, die zur vorliegenden Erfindung geführt hat:
Das gut bewährte Verfahren der eingangs definierten Art mit dem Chromtrioxid-Katalysator der dort definierten Art so weiterzubilden, daß die Zielvorgaben gemäß (a), (b), (c), (g) und (i) - als Gesamtkomplex gesehen - 05 in besonders hohem Maße erreicht werden, ohne wesentliche Zurücksetzung der - wiederum als Gesamtkomplex betrachtet - Zielvorgaben gemäß (d) und (j).

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man das in 10 Rede stehende Verfahren unter zusätzlicher Mitverwendung eines Alumoxans als Cokatalysator durchführt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zum Herstellen von Ethylen-Homopolymerisaten sowie Ethylen-Copolymerisaten mit untergeordneten Mengen an einpolymerisierten C_3^- bis C_{12}^- , insbesondere C_3^- bis C_8^- -d-Monoolefinen durch Polymerisation des bzw. der Monomeren bei Temperaturen von 30 bis 150, insbesondere 60 bis 120°C und Drücken von 2 bis 150, insbesondere von 5 bis 60 bar, mittels eines Kieselsäure-Xerogel/Chromtrioxid-Katalysators, der erhalten wird, wenn 20 man

(1) zunächst ein feinteiliges Kieselsäure-Xerogel herstellt, indem man

25 (1.1) von einem 10 bis 25, vorzugsweise 12 bis 20 und insbesondere 14 bis 20 Gewichtsprozent Feststoff (berechnet als Siliciumdioxid) enthaltenden Kieselsäure-Hydrogel ausgeht, das weitgehend kugelförmig ist, einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 8, insbesondere 2 bis 6 mm hat und erhalten wird, indem man

30

(1.1.1) in einen unter Drall stehenden Strom einer wäßrigen Mineralsäure längs sowie tangential zum Strom eine Natrium- bzw. Kaliumwasserglaslösung einbringt,

35 (1.1.2) das dabei entstehende Kieselsäure-Hydrosol in ein gasförmiges Medium tropfenförmig versprüht,

(1.1.3) das versprühte Hydrosol in dem gasförmigen Medium zum Hydrogel erstarrt und

40

(1.1.4) das so erhaltene weitgehend kugelförmige Hydrogel ohne vorherige Alterung durch Waschen von Salzen befreit,

(1.2) aus dem Hydrogel (1.1) mittels einer organischen Flüssigkeit aus der Reihe der C₁- bis C₄-Alkanole und/oder C₃- bis C₅-Alkanone mindestens 60 %, insbesondere mindestens 90 % des in dem Hydrogel enthaltenen Wassers extrahiert,

05

(1.3) das dabei erhaltene entwässerte, mit der organischen Flüssigkeit behandelte Gel solange trocknet, bis bei 180°C unter einem Vakuum von 10 Torr während 30 Minuten kein Gewichtsverlust mehr auftritt (Xerogel-Bildung) und

10

(1.4) das so gewonnene Xerogel auf Teile mit einem Durchmesser von 20 bis 2000, insbesondere 40 bis 300µm bringt,

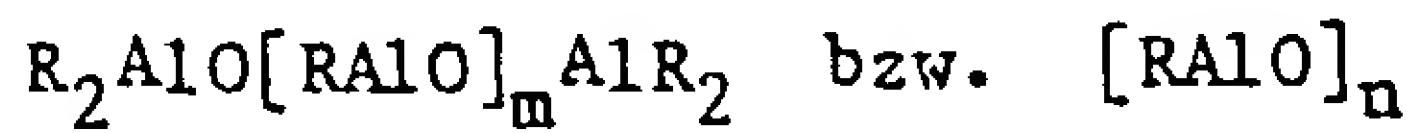
(2) dann dieses Xerogel (1) aus einer 0,05- bis 5-gewichtsprozentigen Lösung von Chromtrioxid in einem C₃- bis C₅-Alkanon oder einer 0,05- bis 15-gewichtsprozentigen Lösung einer unter den Bedingungen der Stufe (3) in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung in einem C₁- bis C₄-Alkanol - wobei das jeweilige Lösungsmittel nicht mehr als 20, vorzugsweise nicht mehr als 5, Gewichtsprozent Wasser enthalten darf - heraus unter Verdampfen des Lösungsmittels mit der gewünschten Menge Chrom belädt und

20

(3) schließlich das hierbei resultierende Produkt (2) in einem wasserfreien, Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Volumenprozent enthaltenden Gasstrom 10 bis 1 000, insbesondere 60 bis 300 Minuten auf einer Temperatur von 400 bis 1 100, insbesondere 700 bis 950°C hält.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zum Katalysator ein Cokatalysator eingesetzt wird, der besteht aus einem - vorzugsweise - offenkettigen oder - auch - ringgeschlossenen Alumoxan der Formel

35



worin stehen

R für eine C₁- bis C₁₂-Alkylgruppe, insbesondere C₁- bis C₆-Alkylgruppe, vor allem die i-Butylgruppe,

40 m für eine Zahl von 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 20 und insbesondere 0 bis 10, und

n für eine Zahl von 2 bis 20, insbesondere 3 bis 10,

3329016

mit der Maßgabe, daß das Atomverhältnis Chrom in dem Katalysator : Aluminium in dem Cokatalysator 1 : 1 bis 1 : 300, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 100, und insbesondere 1 : 1 bis 1 : 50 beträgt.

05 Zur Herstellung des beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Katalysators ist im einzelnen das Folgende zu sagen:

(1) Erste Stufe

10 (1.1) Charakteristisch für diese Stufe ist, daß ein Kieselsäure-Hydrogel eingesetzt wird, das einen relativ hohen Feststoffgehalt hat, weitgehend kugelförmig ist und - insbesondere - auf eine spezielle Weise hergestellt worden ist. Diese spezielle Weise der Herstellung ist in ihren Unterstufen (1.1.1), (1.1.2) sowie (1.1.3) im einzelnen beschrieben, z.B. in der US-PS 3,872,217; eine Beschreibung der gleichen Unterstufen und zusätzlich der Unterstufe (1.1.4) findet sich z.B. in der US-PS 4,037,042. Das insoweit in den beiden genannten Patentschriften Offenbart soll, auf dem Wege über das Zitat, ein Bestandteil der vorliegenden Beschreibung sein; - womit in dieser einschlägige nähere Darlegungen entbehrlich werden.

15 (1.2) Die Extraktion des Wassers aus dem Kieselsäure-Hydrogel mittels der oben bezeichneten organischen Flüssigkeit kann in üblichen Extraktionsvorrichtungen erfolgen. Geeignete Vorrichtungen sind z.B. Säulenextraktoren. Als organische Flüssigkeiten haben sich aus der Reihe der Alkanole die folgenden (nach abnehmender Wirksamkeit - nicht jedoch nach abnehmender Wirtschaftlichkeit - geordnet) bewährt: tert.-Butanol, i-Propanol, Ethanol und Methanol.

20 (1.3) Aus der Reihe der Alkanone - die insgesamt gegenüber den Alkanolen zu bevorzugen sind - hat sich vor allem Aceton bewährt. Es versteht sich von selbst, daß die organische Flüssigkeit aus einem oder mehreren der in Betracht kommenden Individuen bestehen kann, wobei in jedem Fall die Flüssigkeit vor dem Extrahieren weniger als 5 und vorzugsweise weniger als 3 Gewichtsprozent Wasser enthalten sollte.

25 (1.4) Die Überführung des mit der organischen Flüssigkeit behandelten Gels in das Xerogel (Trocknung) kann wiederum in einschlägig üblichen Trocknungsvorrichtungen erfolgen. Dabei erhält man die besten Ergebnisse, wenn man bei Produkttemperaturen von 80 bis 30 200°C und Drücken von 1 bis 250 Torr trocknet, wobei man - aus Gründen des Dampfdruckes - einer steigenden Temperatur auch einen

3329016

steigenden Druck zuordnen sollte et vice versa. Durch strömende Schleppgase, etwa Stickstoff, kann der Trocknungsvorgang - insbesondere bei relativ hohen Drücken - beschleunigt werden.

05 (1.4) Das Gewinnen von Xerogel-Teilchen mit einem bestimmten Durchmesser ist an sich mit keiner Besonderheit verbunden. Es kann z.B. in einfacher Weise erfolgen, indem man das aus Stufe (1.3) erhaltene Produkt mahlt und durch Sieben fraktionierte.

10 (2) Zweite Stufe

Beim Beladen des Xerogels mit der Chromkomponente kann man zweckmäßigerweise so verfahren, daß man das Xerogel in einer Lösung von Chromtrioxid oder einer unter den Bedingungen der Stufe (3) in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung suspendiert (wobei die Mengen so gewählt werden, daß das gewünschte Mengenverhältnis Xerogel : Chrom sich ergibt) und unter dauernder, möglichst homogener Durchmischung des Ansatzes dessen flüssige Bestandteile - also Alkanon bzw. Alkanol sowie gegebenenfalls Wasser - abdampft. Hierbei ist es am zweckmäßigsten, bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 10 bis 760 Torr zu arbeiten. Nicht kritisch ist, wenn das mit der Chromkomponente beladene Xerogel noch eine gewisse Restfeuchte enthält (flüchtige Bestandteile nicht mehr als 20, insbesondere nicht mehr als 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Xerogel). - Im gegebenen Zusammenhang geeignete Chromkomponenten sind vor allem Chromtrioxid sowie Chromhydroxid, ferner lösliche Salze des dreiwertigen Chroms mit einer organischen oder anorganischen Säure, wie Acetat, Oxalat, Sulfat, Nitrat; besonders geeignet sind solche Salze derartiger Säuren, die beim Aktivieren rückstandsfrei in Chromtrioxid übergehen. Auch können Chromverbindungen in Form von Chelaten eingesetzt werden, wie Chromacetylacetonat.

(3) Dritte Stufe

35 Diese Stufe dient der Aktivierung des Katalysators; sie kann in einschlägig üblicher - aus Literatur und Praxis wohlbekannter - Weise durchgeführt werden, d.h. insbesondere unter Bedingungen, die gewährleisten, daß im fertigen Katalysator das Chrom - zumindest teilweise - nicht in einem anderen als dem sechswertigen Zustand vorliegt.

3329016

Kennzeichnendes Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß der im Vorstehenden beschriebene und an sich bekannte Chromtrioxid-Katalysator unter zusätzlicher Mitverwendung eines Alumoxans der oben näher definierten Formeln als Cokatalysator eingesetzt wird.

05

Namentliche Beispiele für geeignete Cokatalysatoren der bezeichneten Art sind: Tetraisobutylalumoxan, Pentaisobutyltrialumoxan und Hexaisobutyltetraalumoxan als offenkettige Vertreter sowie Triisobutyltrialumoxan, Tetraisobutyltetraalumoxan und Pentaisobutylpentaalumoxan als ringgeschlossene Vertreter.

Zu dem erfindungsgemäßen Verfahren als Ganzem ist schließlich das Folgende zu bemerken:

15 Das Polymerisationsverfahren als solches kann – unter Beachtung der kennzeichnenden Besonderheit – in praktisch allen einschlägig üblichen technologischen Ausgestaltungen durchgeführt werden, etwa als diskontinuierliches, taktweises oder kontinuierliches Verfahren, sei es z.B. als Suspensions-Polymerisationsverfahren, Lösungs-Polymerisationsverfahren 20 oder Trockenphasen-Polymerisationsverfahren; – wobei es allerdings im erstgenannten Fall die größten Vorteile bringt. Die erwähnten technologischen Ausgestaltungen – mit anderen Worten: die technologischen Varianten der Polymerisation von Olefinen nach Phillips – sind aus der Literatur und Praxis wohlbekannt, so dass sich nähere Ausführungen zu ihnen 25 erübrigen. Zu bemerken ist allenfalls noch, daß die Katalysatoren außerhalb oder innerhalb des Polymerisationsgefäßes mit den Cokatalysatoren zusammengebracht werden können; im letztgenannten Fall etwa durch räumlich getrennten Eintrag der Komponenten, die im übrigen in Form einer Suspension (Katalysator) bzw. Lösung (Cokatalysator) gehandhabt werden 30 können.

Des weiteren ist noch zu sagen, daß sich das neue Verfahren vornehmlich zum Herstellen von Homopolymerisaten des Ethylens anbietet. Im Falle des Herstellens von Copolymerisaten des Ethylens mit α -Monoolefinen kommen 35 vor allem Propen, Buten-1, Hexen-1 und Okten-1 als α -Monoolefine in Betracht. Die Mitverwendung von Molekulargewichtsreglern, wie insbesondere Wasserstoff, ist beim erfindungsgemäßen Verfahren mit gutem Erfolg möglich.

Beispiel

40 Herstellung des Kieselsäure-Xerogels

Es wurde eine in der Figur US-PS 3,872,217 dargestellte Mischdüse mit folgenden Daten benutzt: Der Durchmesser der zylindrischen, aus einem

Kunststoffschlauch gebildeten Mischkammern betrug 14 mm, die Mischraumlänge (einschließlich Nachmischstrecke) 350 mm. Nahe der stirnseitig verschlossenen Eintrittsseite der Mischkammer war eine tangentiale Einlaufbohrung von 4 mm Durchmesser für die Mineralsäure angebracht. Es schlossen sich vier weitere Bohrungen mit ebenfalls 4 mm Durchmesser und gleicher Einlaufrichtung für die Wasserglaslösung an, wobei der Abstand der Bohrungen voneinander, in Längsrichtung der Mischkammer gemessen, 30 mm betrug. Für die primäre Mischzone war demnach das Verhältnis von Länge zu Durchmesser etwa gleich 10. Für die sich anschließende sekundäre Mischzone lag dieses Verhältnis bei 15. Als Spritzmundstück wurde ein flachgedrücktes, leicht nierenförmig ausgebildetes Rohrstück über das Austrittsende des Kunststoffschlauches geschoben.

Beschickt wurde diese Mischvorrichtung mit 325 l/h 33-gewichtsprozentiger Schwefelsäure von 20°C mit einem Betriebsdruck von ca. 3 bar sowie 100 l/h Wasserglaslösung (hergestellt aus technischem Wasserglas mit 27 Gewichtsprozent SiO₂ und 8 Gewichtsprozent Na₂O durch Verdünnung mit Wasser) mit einem Litergewicht von 1,20 kg/l und einer Temperatur von ebenfalls 20°C mit einem Druck von ebenfalls ca. 3 bar. In der mit dem Kunststoffschlauch ausgekleideten Mischkammer wurde durch fortschreitende Neutralisation ein unbeständiges Hydrosol mit einem pH-Wert zwischen 7 und 8 gebildet, das bis zur vollständigen Homogenisierung noch etwa 0,1 Sekunden in der Nachmischzone verblieb, bevor es durch das Düsenmundstück als fächerförmiger Flüssigkeitsstrahl in die Atmosphäre gespritzt 25 wurde. Der Strahl zerteilte sich während des Fluges durch die Luft in einzelne Tropfen, die infolge der Oberflächenspannung in eine weitgehend kugelige Form übergingen und die noch während ihres Fluges innerhalb ca. einer Sekunde zu Hydrogel-Kugeln erstarrten. Die Kugeln hatten eine glatte Oberfläche, waren glasklar, enthielten etwa 17 Gewichtsprozent 30 SiO₂ und hatten folgende Kornverteilung:

35	> 8 mm	10 Gewichtsprozent
	6 - 8 mm	45 Gewichtsprozent
	4 - 6 mm	34 Gewichtsprozent
	< 4 mm	11 Gewichtsprozent.

Die Hydrogel-Kugeln wurden am Ende ihres Fluges in einem Waschturm aufgefangen, der nahezu vollständig mit Hydrogel-Kugeln gefüllt war, und in dem die Kugeln sofort ohne Alterung mit ca. 50°C warmem, schwach ammoniakalischem Wasser in einem kontinuierlich verlaufenden Gegenstromprozeß salzfrei gewaschen wurden.

3329016

Durch Sieben isolierte man die Kugeln, die einen Durchmesser im Bereich von 2 bis 6 mm hatten und füllte 112 kg dieser Kugeln in ein Extraktionsfaß mit Zulauf an der Oberseite, einem Siebboden und einem schwanenhalsförmigen Überlauf, welcher an der Faßunterseite angeschlossen war und den Flüssigkeitsstand im Faß so hoch hielt, daß die Hydrogel-Kugeln vollkommen mit Flüssigkeit bedeckt waren. Dann ließ man solange Ethanol mit einer Geschwindigkeit von 60 l/h zulaufen, bis die Dichte des am Überlauf austretenden Ethanol-Wassergemisches bis $0,826 \text{ g/cm}^3$ gesunken war; es waren dann etwa 95% des in dem Hydrogel enthaltenen Wassers extrahiert.

10

Die dabei erhaltenen Kugeln wurden bei 180°C unter einem Vakuum von 10 Torr 8 Stunden lang getrocknet; es trat dann unter den genannten Bedingungen während 30 Minuten kein Gewichtsverlust mehr auf.

15 Anschließend wurden die getrockneten Kugeln gemahlen und durch Sieben die Xerogel-Teile isoliert, die Durchmesser von 100 bis 200 μm hatten.

Herstellung des Katalysators

20 15 kg des oben beschriebenen Xerogels und 40 Liter einer etwa 1-gewichtsprozentigen Lösung von Chromtrioxid in Aceton wurden in einen Doppelkonusmischer gefüllt. Unter Rotation des von außen mit Dampf auf 110°C beheizten Mischers wurde dann im Wasserstrahlvakuum das Aceton abdestilliert.

25 Das dabei resultierende Produkt wurde in einem Fließbett, welches von Luft durchströmt wurde, für 4 Stunden auf eine Temperatur von 870°C erhitzt und dann wieder abgekühlt. Ab 140°C wurde das Fließbett von Stickstoff durchspült, um Sauerstoffspuren (die bei der Polymerisation stören) zu beseitigen.

30

Der so gewonnene Katalysator hatte einen analytisch ermittelten Chromgehalt von rund 0,0002 mol/g.

Polymerisation

35

Es wurde gearbeitet in einem 10-l-Druckautoklaven. Dieser wurde auf 105°C aufgeheizt und mehrmals mit Ethylen gespült. Unter Röhren wurden dann 5 l i-Butan, denen 0,79 ml einer 20-gewichtsprozentigen Lösung von Tetraisobutyldialuminoxan in n-Heptan zugefügt worden war, eingebracht. Nach

40 Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur von 105°C wurden 250 mg des oben beschriebenen Katalysators mittels Stickstoff so eingeschossen, daß der Druck im Autoklaven vor der Ethylenzugabe 25 bar betrug. Das

gewählte Atomverhältnis von Chrom im Katalysator zu Aluminium im Cokatalysator entsprach demnach 1:15.

Sodann wurde schrittweise Ethylen bis zu einem Gesamtdruck von 41 bar aufgepreßt und bei konstanter Reaktionstemperatur entsprechend dem Fortschreiten der Polymerisation im Druckintervall 39 bis 41 bar nachgepreßt. Die Polymerisation wurde nach einer Reaktionszeit von 112 Minuten durch Entspannen abgebrochen.

10 Es wurden 1 920 g grießförmiges Polyethylen erhalten, entsprechend einer Produktivität von 7 680 g Polyethylen / g Katalysator.

Das Polyethylen hatte die folgenden Kenndaten:

15 Schmelzindex (MFI 190°C/10,0 Kp, nach DIN 53 735) = 2,0 g/10 min

(Beim Granulieren des Materials unter einschlägig üblichen Bedingungen mittels eines Granulier-Extruders bei einer maximalen Massestemperatur von 210°C verringerte sich dieser Wert um 4%)

Schüttgewicht (nach DIN 53 468) = 280 g/l

Spannungsrissbeständigkeit

25 (ESCR (h), nach ASTM D-1693-70) = 35 h

Grenzviskosität (nach DIN 53 728) = 3,0 dl/g

HL-Schmelzindex (HLMFI 190°C/21,6 Kp, nach DIN 53 735) = 13,6 g/10 min

30

Schubmodul G (nach DIN 53 445) = 900 N/mm².

Vergleichsversuch

35 Es wurde in Identität zum Beispiel (auch hinsichtlich der Messung der Kenndaten) gearbeitet, mit der einzigen Ausnahme, daß kein Cokatalysator eingesetzt wurde.

Auf diese Weise entstanden 500 g Polyethylen.

40

3329016

Dessen Kenndaten waren die folgenden:

Schmelzindex = 6,14 g/10 min

05 (Beim Granulieren verringerte sich dieser Wert um 22%)

Schüttgewicht = 290 g/l

Spannungsrißbeständigkeit = 20 h

10 Grenzviskosität = 2,3 dl/g

HL-Schmelzindex = 34,5 g/10 min

15 Schubmodul G = 910 N/mm².

Kur